



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08325185 A**(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 96**

(51) Int. Cl.

**C07C 39/16
B01J 31/10
C07C 37/20
C07C 37/88
// C07B 61/00**(21) Application number: **07158507**(22) Date of filing: **01 . 06 . 95**(71) Applicant: **CHIYODA CORP**(72) Inventor: **YAMAMOTO SUSUMU
ASAOKA SACHIO**(54) **PRODUCTION OF BISPHENOL A**

(57) Abstract:

PURPOSE: To maintain catalyst performances for a long time and produce bisphenol A in high yield and selectivity by adding a thiol compound to a reactional system of acetone with phenol and reacting both in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: A catalyst comprising a modified resin

containing both modified sulfonic acid type cation exchange groups modified with (A) an amine compound containing sulfur [e.g. 2-mercaptoethylamine (salt) or 2,2-dimethylthiazolidine (salt)] and unmodified sulfonic acid type cation exchange groups is used and (B) a thiol compound such as alkyl mercaptans or thiophenols is added to a reactional system of (C) acetone with (D) phenol to react both.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325185

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/16		9155-4H	C 0 7 C 39/16	
B 0 1 J 31/10			B 0 1 J 31/10	X
C 0 7 C 37/20			C 0 7 C 37/20	
37/88			37/88	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-158507	(71) 出願人	000003285 千代田化工建設株式会社 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月1日	(72) 発明者	山本 進 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(72) 発明者	浅岡 佐知夫 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ビスフェノールAの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 含イオウアミン化合物で変性された変性スルホン酸型陽イオン交換基と未変性スルホン酸型陽イオン基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、その触媒性能の低下を防止する方法及び性能低下した触媒を再び高性能化させる方法を提供する。

【構成】 含イオウアミン化合物で変性された変性スルホン酸型陽イオン交換基と未変性スルホン酸型陽イオン交換基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、チオール化合物を反応系に添加することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含イオウアミン化合物で変性された変性スルホン酸型陽イオン交換基と未変性スルホン酸型陽イオン交換基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、チオール化合物を反応系に添加することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はビスフェノールAの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン〕を製造するために、アセトンと過剰のフェノールを触媒の存在下で反応させることは知られている。この場合、触媒としては、スルホン酸型陽イオン交換樹脂(未変性樹脂)が用いられている。しかし、このものを触媒として用いる場合には、ビスフェノールAの異性体である2-(2'-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)-プロパン(以下、単に2, 4'-ビスフェノールAという)が相当量副生するため、ビスフェノールAの選択率が低下するという問題がある。そこで、この問題を解決するために、含イオウアミン化合物で変性した変性スルホン酸型陽イオン交換基(以下、単に変性スルホン酸基とも言う)と未変性スルホン酸型陽イオン交換基(以下、単に未変性スルホン酸基とも言う)の両方を含有する変性樹脂を用いることが提案されている(特開昭61-118407号公報、特公昭55-16700号公報、特公平3-36576号公報等)。ところで、このような変性樹脂からなる触媒を用いてビスフェノールAを製造する場合、その触媒性能は使用時間とともに、徐々に低下し、ある期間使用した後は、新しい触媒と交換することが必要となる。しかしながら、このような触媒交換は、その交換に多くの手間を要する上、経済的にも不利である。従って、触媒の性能低下を防止する方法や性能低下した触媒を再び高性能の触媒に再生する方法の開発が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、含イオウアミン化合物で変性された変性スルホン酸型陽イオン交換基と未変性スルホン酸型陽イオン基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、その触媒性能の低下を防止する方法及び性能低下した触媒を再び高性能化させる方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題

を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、反応系にチオール化合物を添加することにより、その課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、含イオウアミン化合物で変性された変性スルホン酸型陽イオン交換基と未変性スルホン酸型陽イオン交換基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、チオール化合物を反応系に添加することを特徴とするビスフェノールAの製造方法が提供される。

【0005】 本発明で用いるスルホン酸型陽イオン交換樹脂は、従来よく知られているもので、ゲル型やポーラス型のものを用いることができるが、好ましくはゲル型のものが用いられる。その架橋度は、通常、2~16%、好ましくは2~6%の範囲に規定するのがよい。また、その平均粒径は、通常、0.2~2mm、好ましくは0.4~1.5mmである。このような未変性のスルホン酸型陽イオン交換樹脂は既に市販されており、例えば、ロームアンドハース社製アンバーライトやアンバーリスト、三菱化成社製ダイヤイオン等を好ましく用いることができる。

【0006】 本発明でスルホン酸型陽イオン交換樹脂の変性に用いる含イオウアミン化合物も従来よく知られた化合物で、例えば、3-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン等のメルカプトアルキルピリジン；2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトブチルアミン、3-n-プロピルアミノ-1-プロピルメルカプタン等のメルカプトアルキルアミン(又はアミノアルキルメルカプタン)；チアゾリジン、2, 2-ジメチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジン等のチアゾリジン；1, 4-アミノチオフェノール等のアミノチオフェノール等が挙げられる。特に好ましくは、2-メルカプトエチルアミン及び2, 2-ジメチルチアゾリジンである。前記した含イオウアミン化合物は、塩酸等の酸性物質の付加塩や第4級アンモニウム塩であることができる。

【0007】 スルホン酸型陽イオン交換樹脂の変性は、その樹脂を水中又は有機溶媒中で含イオウアミン化合物と反応させることによって行うことができる。有機溶媒としては、フェノールやアセトンを用いることができるが、好ましくは水中で行う。反応温度としては、常温又は加温が採用され、反応時間は、特に長時間を必要とせず数分で充分である。均一に反応させるため、反応混合物を攪拌するのが好ましい。この反応においては、未変性樹脂中に含まれるスルホン酸型陽イオン交換基(未変性スルホン酸基)の一部、通常、3~30%、好ましくは5~15%が、変性スルホン酸型陽イオン交換基(変性スルホン酸基)に変換されるように行うのがよい。

【0008】本発明で用いるチオール化合物は、分子中にチオール基（—SH）を有する化合物で、従来公知の各種のものを用いることができる。このようなチオール化合物としては、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-プロピルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン類；チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルチオフエノール、クロロチオフエノール、チオヒドロキノン、チオナフトールなどのチオフエノール類等を挙げることができる。

【0009】前記変性樹脂を用いてビスフェノールAを製造するには、前記変性樹脂を触媒として充填した反応器に対し、アセトンとフェノールを連続的に供給してその変性樹脂充填層を流通させるとともに、その間にアセトンとフェノールの反応を行い、得られたビスフェノールAを含む反応生成物を反応器から連続的に抜出す。反応温度はフェノールの融点以上の温度、通常、40～100℃、好ましくは50～90である。反応圧力は、1～1.5気圧、好ましくは常圧ないし微加圧である。反応時間は15～200分、好ましくは30～120分である。フェノールの使用量は、アセトン1モルに対し、8～20モル、好ましくは10～16モルである。本発明においては、反応系にチオール化合物を添加するが、このためには、反応原料であるフェノール及び／又はアセトンあるいはフェノールとアセトンの混合液にチオール化合物を添加する方法や、チオール化合物をこれらの反応原料とは別に、直接反応器に添加する方法等を採用することができる。

【0010】次に、本発明を図面を参照しながら説明する。図1はビスフェノールA製造用反応器の説明図である。図1において、1は反応器、2は樹脂充填層（触媒充填層）を示す。

【0011】反応器に触媒充填層を形成するには、まず、ビスフェノールA製造用反応器1に対して、未変性のスルホン酸型陽イオン交換樹脂を充填し、未変性樹脂充填層2を形成する。未変性樹脂は、通常、含水物として市販されているが、このような含水未変性樹脂は、含イオウアミン化合物のフェノール溶液との接触に先立ち、あらかじめフェノールと接触させ、その樹脂中に含まれる水をフェノールと置換させるのが好ましい。次に、バルブ5及びバルブ6を開いた状態で、含イオウアミン化合物のフェノール溶液を、ライン3を介して反応器底部に導入し、さらに未変性樹脂充填層2内を上方に流通させる。充填層2の上部空間には充填層2を流通してきたフェノール溶液が貯留し、その上部空間容積より過剰のフェノール溶液はこれをライン4を介して反応器外へ抜出す。前記フェノール溶液中の含イオウアミン化合物の濃度は、通常、0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%である。また、未変性樹脂充填層2中を流通させるフェノール溶液の全供給量は、全未変性樹脂量

の3～30重量%、好ましくは5～15重量%が変性樹脂に変換される量である。未変性樹脂充填層を流通させるフェノール溶液の流通速度は、乾燥物基準の樹脂1kg当り、0.01～0.20kg/分、好ましくは0.02～0.1kg/分である。前記のようにして反応器内において未変性樹脂と含イオウアミン化合物との反応を行った後、バルブ5を開き、反応器内に存在するフェノール溶液を反応器外へ抜出す。このようにして、反応器1内には、変性スルホン酸基と未変性スルホン酸基の両方を含有する変性樹脂からなる触媒充填層2が形成される。このようにして形成された触媒充填層は、それに含まれる変性スルホン酸基がほぼ均一に分散したもので、触媒充填層底部と頂部における変性スルホン酸樹脂中の変性スルホン酸基の含有率の差は、通常、5%以内である。前記のようにして反応器1内に変性樹脂からなる触媒充填層を形成する場合、フェノール溶液は、反応器底部からではなく、その頂部から下方に流通させることもできる。

【0012】前記のようにして、反応器1内に未変性樹脂からなる触媒充填層を形成する場合、含イオウアミン化合物は、フェノール溶液として用いることが好ましい。含イオウアミン化合物をフェノール溶液として用い、これを未変性樹脂層2中を流通させるときには、含イオウアミン化合物と未変性スルホン酸基との反応速度が遅いため、充填層2中の未変性スルホン酸基と含イオウアミン化合物の急速な反応が防止され、両者の反応は未変性樹脂層全体にわたって、ほぼ均一化された状態で行うことができる。含イオウアミン化合物を水溶液として未変性樹脂層2中を流通させるときには、含イオウアミン化合物と未変性スルホン酸基との反応速度が速いために、未変性樹脂層の底部において急速な反応が起り、未変性樹脂層2の頂部付近において起る反応は少なく、樹脂層底部における変性スルホン酸基濃度は著しく大きく、一方、樹脂層頂部における変性スルホン酸基濃度は著しく小さいものとなる。

【0013】前記のようにして形成された触媒充填層を有する反応器は、ビスフェノールA製造用反応器として用いられる。即ち、アセトンとフェノールとの混合液をライン4から反応器1内に導入するとともに、ライン7及びバルブ8を介してチオール化合物を混合物に添加し、チオール化合物を含む混合液を触媒充填層2内を流通させる。この間にアセトンとフェノールとの反応が起り、ビスフェノールAを含む反応生成物はライン3を通過して反応器1から抜出される。

【0014】ライン7を通過して反応系に供給されるチオール化合物は、単独でもよいし、フェノール溶液又はアセトン溶液あるいはフェノールとアセトンの混合液に溶解させた溶液であつてもよい。チオール化合物の添加量は、原料混合液中のチオール化合物の濃度が0.3～1000重量ppm、好ましくは3～100重量ppmと

なるような割合である。前記のようにして反応を行うことにより、触媒性能の低下を防止することができ、10000時間以上にもわたって高収率でかつ選択性よくビスフェノールAを連続的に製造することができる。

【0015】反応系に対するチオール化合物の添加は、前記のように反応初期から連続的に行う必要はなく、間欠的に行うことができる他、触媒性能が低下した時点において、チオール化合物を添加することができ、これによって性能低下した触媒を再び高性能の触媒とすることができる。即ち、アセトンとフェノールとの混合物を、ライン4及びバルブ6を介して反応器1内に導入するとともに、反応生成液をバルブ5及びライン3を介して反応器1から拔出しながら反応操作を継続すると、触媒性能がその反応操作時間の経過とともに、徐々に低下する。触媒性能が所望性能より低下したときには、バルブ8を開にして、ライン7よりチオール化合物をライン4を通るアセトンとフェノールとの混合液に添加混合する。ライン7を通して供給されるチオール化合物は単独でもよいし、フェノール溶液又はアセトン溶液あるいはフェノールとアセトンの混合液に溶解させた溶液等であってもよい。この場合のチオール化合物の添加割合は、原料混合液中のチオール化合物の濃度が100~1000重量ppm、好ましくは300~700重量ppmとなるような割合である。前記のようにして、チオール化合物を連続的に添加すると、低下した触媒性能は所望性能にまで回復される。チオール化合物の添加は、アセトン転化率がある程度低下した時点、例えば初期の転化率に対し、70%あるいは80%に低下した時点において行うのがよい。また、チオール化合物の添加は、それ以降継続的に行うのが好ましい。前記のようにして、触媒性能を回復させることができ、またそれ以上の触媒性能の低下を防止することができる。このようにして10000時間以上にわたって高収率でかつ選択性よくビスフェノールAを連続的に製造することができる。

【0016】本発明者らの研究によれば、触媒性能の低下は、触媒中の変性スルホン酸基が被毒を受けてその機能停止に起因することが見出された。本発明による触媒性能の低下を防止する原理は、チオール化合物を反応系に共存させることにより、変性スルホン酸基の被毒を防止することにより、変性スルホン酸基の被毒を防止するとともに、一部劣化した変性スルホン酸基の活性を補充することにある。

【0017】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0018】参考例1

ビスフェノールA製造用反応器に対する触媒の充填を図1に示した反応器を用いて行った。この場合、反応器1

としては、内径：120mm、高さ：1.5mの円筒容器からなり、反応器頂底部に多孔板（孔径：約0.1mm）を配設したものをを用いた。

【0019】まず、この反応器1に対し、水を吸収して湿润状態にある含水率65wt%の未変性のスルホン酸型陽イオン交換樹脂（平均粒径：0.5mm、商品名「アンバーライト118-H、ローム&ハース社製」を10kg充填し、未変性樹脂充填層2を形成した。次に、バルブ5及びバルブ6を開き、ライン3を介してフェノール流通させ、ライン4より反応器外へ抜き出しながら未変性樹脂にフェノールを接触させて樹脂中の水をフェノールと置換させた。次いで、このようにして形成された未変性樹脂充填層を有する反応器1に対し、ライン3及びバルブ5を介して、2-メルカプトエチルアミン（MEA）の3重量%フェノール溶液を樹脂充填層の全重量（乾燥物基準）の1.3倍導入するとともに、未変性樹脂層2中を上方に循環流通させた。この場合の樹脂とフェノール溶液の接触温度は70℃であり、樹脂充填層を通過したフェノール溶液の循環量は、樹脂充填層の重量（乾燥物基準）の6倍であり、フェノール溶液の樹脂充填層に対する供給速度は、乾燥物基準の樹脂1kg当り、0.05kg/分である。以上のようにして樹脂充填層に対するフェノール溶液を供給した後、反応器内のフェノール溶液を反応器外部へ除去した。このようにして形成された樹脂充填層中の変性スルホン酸基含有率の分布を調べたところ、樹脂充填層の頂部における変性樹脂中の変性基含有率は約9.8%であり、一方、その底部における変性樹脂中の変性スルホン酸基含有率は約10.2%であり、変性スルホン酸基は樹脂層中ほぼ全体的に均一に分布していることが確認された。

【0020】参考例2

参考例1において、MEAフェノール溶液の代りに、2,2-ジメチルチアゾリジン（DMT）のフェノール溶液を用いた以外は同様にして実験を行った。この場合も、得られた触媒充填層中の変性スルホン酸基の分布はほぼ均一であった。

【0021】実施例1

参考例1で得られた内部に触媒充填層2を形成した反応器1に対し、試薬アセトン（和光純薬工業社製、試薬特級）4.7重量%と試薬フェノール（和光純薬工業社製、試薬特級）95.3重量%からなる混合液をライン4を介して反応器1に導入するとともに、ライン7及びバルブ8を介して、チオール化合物としてエチルメルカプタンをライン4を通る混合液に添加混合した。この場合のチオール化合物の添加量は、触媒充填層2を通る以前の反応混合液中の濃度で30重量ppmであった。反応生成液は、ライン3を介して反応器1から拔出した。この場合、反応温度は70℃とし、触媒と混合液との接触時間は70分とした。前記のようにして連続反応して得られた500時間目の反応生成物を分析した結果、ビ

スフェノールAの生成率は7.00モル%であり、またその異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.28%であった。前記のようにして3000時間連続反応を行った結果、反応生成液はビスフェノールAの生成率は6.95モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.28モル%であり、長時間にわたって触媒性能が高性能に保持されることが確認された。

【0022】比較例1

実施例1において、チオール化合物の添加を行わない以外は同様にして実験を行った。この場合には、500時間目の生成物組成は実施例1と、ほぼ同じであったが、3000時間目の反応生成液組成は、ビスフェノールAの生成率は4.88モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率が0.37モル%となり、触媒性能が低下したことが確認された。

【0023】実施例2

実施例1において、反応器1として、参考例2で得られた内部に触媒充填層を形成した反応器を用いた以外は同様にしてアセトンとフェノールとの反応を行った。前記のようにして連続反応して得られた500時間目の反応生成物を分析した結果、ビスフェノールAの生成率は7.04モル%であり、またその異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.29モル%であった。前記反応を3000時間連続的に行ったところ、反応生成物組成は、ビスフェノールAの生成率は7.03モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.28モル%であり、触媒性能は長時間にわたって高性能に保持されることが確認された。

【0024】比較例2

実施例2において、チオール化合物の添加を行わない以外は同様にして実験を行った。この場合には、500時間目の生成物組成は実施例2とほぼ同じであったが、3000時間目の反応生成液組成は、ビスフェノールAの生成率は4.95モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率が0.39モル*

*%となり、触媒性能が低下したことが確認された。

【0025】実施例3

比較例1において、2,4'-ビスフェノールAの生成率が4.88モル%になった時点で、チオール化合物を実施例1と同様にして連続的に添加し、さらに反応を継続した。チオール化合物の濃度は原料混合液中の濃度で500重量ppmであった。チオール化合物の添加後、1000時間目における反応生成液を分析したところ、ビスフェノールAの生成率は6.85モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.29モル%であった。このことから、チオール化合物の添加により、性能低下した触媒は再び高性能化されることが確認された。

【0026】実施例4

比較例2において、2,4'-ビスフェノールAの生成率が4.95モル%になった時点で、チオール化合物を実施例1と同様にして連続的に添加し、さらに反応を継続した。チオール化合物の濃度は原料混合液中の500重量ppmであったチオール化合物の添加後、1000時間目における反応生成液を分析したところ、ビスフェノールAの生成率は6.88モル%であり、また、その異性体である2,4'-ビスフェノールAの生成率は0.29モル%であった。このことから、チオール化合物の添加により、性能低下した触媒は再び高性能化されることが確認された。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ビスフェノールAの製造に際し、その触媒性能を長時間にわたって高性能に保持することができ、これにより、ビスフェノールAを高収率及び高選択率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】反応器の説明図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 樹脂充填層（触媒充填層）
- 5、6、8 バルブ

【図1】

